

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : A23L 1/275, A61K 47/02, C09C 1/24, 1/36	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/03609 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Januar 2000 (27.01.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04792 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Juli 1999 (08.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 31 869.3 16. Juli 1998 (16.07.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWEINFURTH, Ralf [DE/DE]; Barlachstrasse 27, D-69168 Wiesbach (DE). MAURER, Uta [DE/DE]; Liebigstrasse 26, D-64293 Darmstadt (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: COLORATION WITH PEARLY LUSTER PIGMENTS IN THE FOOD AND PHARMACEUTICAL SECTORS (54) Bezeichnung: FARBGEBUNG MIT PERLGLANZPIGMENTEN IM LEBENSMITTEL- UND PHARMABEREICH (57) Abstract <p>The invention relates to the use of titanium oxide and/or iron oxide pigments on the basis of lamella-shaped substrates for coloring food and pharmaceutical products.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmenten auf Basis plättchenförmiger Substrate zur Einfärbung von Lebensmittel- und Pharmaerzeugnissen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Farbgebung mit Perlglanzpigmenten im Lebensmittel- und Pharmabereich

5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Titandioxid-
und/oder Eisenoxidpigmenten auf Basis plättchenförmiger Substrate zur
Einfärbung von Lebensmittel- und Pharmaerzeugnissen.

10 Neben den funktionellen Anwendungen werden Perlglanz- und Interferenz-
pigmente auch immer mehr zur optischen Aufwertung von Produkten, z. B.
in der Kosmetik, eingesetzt, da schöne Farben und Effekte beim Betrach-
ter und Konsumenten angenehme subjektive Empfindungen hervorrufen.
Da bei der Herstellung von Perlglanzpigmenten, z. B. für die dekorative
Kosmetik, strengste Anforderungen an die Reinheit und die Qualität der
Pigmente gestellt werden, sollten Perlglanzpigmente auch im Nahrungs-
15 mittelbereich zur Verbesserung des Farbeffektes bzw. zur Farbgebung
einsetzbar sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher die Palette der bereits
bekannten Farbtöne bei der Einfärbung von Lebensmittel- und Pharma-
20 erzeugnissen mit Hilfe von Perlglanz- bzw. Interferenzpigmenten zu erwei-
tern, wodurch die Produkte eine zusätzliche sinnlich wahrnehmbare Auf-
wertung erfahren. Die optische Aufwertung ist insbesondere für Pharma-
produkte wertvoll, da eine deutlichere Differenzierung verschieden gefärb-
ter Tabletten, Dragees, etc., ermöglicht wird.

25 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß zur optischen Aufwertung
von Lebensmittel- und Pharmaerzeugnissen plättchenförmige Substrate
beschichtet mit Titandioxid und/oder Eisenoxid hervorragend geeignet
sind. Unter Eisenoxidpigment sind sowohl mit Fe_2O_3 als auch mit Fe_3O_4
30 beschichtete plättchenförmige Substrate zu verstehen. Insbesondere die
Kombination von TiO_2 - und/oder Fe_3O_4 -Pigmenten mit natürlichen bzw.
naturidentischen Farbstoffen, Farbpigmenten oder färbenden Frucht- und
Pflanzenextrakten, verleihen dem Lebensmittelerzeugnis einen interes-
santen neuen Farbton. Mit der Farbgebung von Lebensmittelerzeugnissen
35 können gleichzeitig Wünsche nach neuen Varianten und Nuancen der
Farbtöne aufgrund der neuen Trends in der Mode berücksichtigt werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmenten auf Basis plättchenförmiger Substrate zur Einfärbung von Lebensmittel- und Pharmaerzeugnissen.

5 Die eingefärbten Lebensmittel und pharmazeutischen Erzeugnisse zeichnen sich durch einen neuartigen Farbeffekt aus, der auf der Lichtbrechung der Perlglanzpigmente beruht und beim Betrachter und Konsumenten angenehme subjektive Empfindungen hervorruft. Dieser optische Effekt ist mit den zur Zeit im Lebensmittelbereich zugelassenen Färbemitteln nicht
10 möglich. Im Gegensatz zu Farbpigmenten, die im Lebensmittelbereich zugelassen sind, z. B. Pflanzenkohle E153, lassen sich die Titandioxid- und Eisenoxidpigmente auf Basis plättchenförmiger Substrate sehr leicht in das zu pigmentierende Medium dispergieren. Weiterhin zeichnen sich die so eingefärbten Erzeugnisse durch einen erhöhten Licht- und
15 Feuchtigkeitsschutz aus. Insbesondere Vitaminpräparate sind länger haltbar. Bei der Einfärbung von Tabletten wurde in vielen Fällen eine verzögerte Abgabe von Wirkstoffen festgestellt.

20 Es zeigt sich, daß den Lebensmitteln bzw. Pharmaerzeugnissen bereits mit sehr geringen Mengen an Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmenten neue interessante Farbtöne und gleichzeitig neue Eigenschaften verliehen werden können. Hervorragende Ergebnisse erzielt man schon bei der Einfärbung des Produkts mit 0,005 bis 15,0 Gew.%, vorzugsweise 0,01 bis 6,0 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 2,0 Gew.%, an Perlglanzpigment
25 bezogen auf das Produkt.

In dem Fall, daß dem Lebensmittel- oder Pharmaerzeugnis das Pigment bei der Herstellung direkt beigemischt wird, beträgt die Einsatzmenge an Pigment vorzugsweise 0,005 bis 4 Gew.%. Bei der Oberflächenbehandlung von Lebensmitteln oder Tabletten liegt der Einsatzbereich bei 0,02 bis
30 15,0 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 6,0 Gew.%, bezogen auf die Farb- bzw. Überzugslösung.

35 Bei den verwendeten schwarzen Eisenoxidpigmenten handelt es sich um mit Magnetit beschichtete natürliche oder synthetische Glimmerplättchen, Talkum, Kaolin, SiO₂- oder TiO₂-Plättchen. Besonders bevorzugt werden

feinteilige Eisenoxidpigmente zur Einfärbung der Erzeugnisse eingesetzt, vorzugsweise mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,01 bis 200 μm , insbesondere von 0,1 bis 100 μm . Derartige schwarze Perlglanzpigmente sind z.B. aus den Patenten und Patentanmeldungen P 23 13 331, P 36 17 430 und JP 90-246314 bekannt sind. Diese Pigmente sind
5 beispielsweise kommerziell erhältlich unter der Marke Candurin® Black Fine von der Fa. Merck KGaA, Darmstadt.

TiO₂- und Fe₂O₃-Pigmente basierend auf plättchenförmigen Substraten, wie z. B. natürlicher und synthetischer Glimmer, Glas- TiO₂-, SiO₂-, Al₂O₃- Plättchen sind beispielsweise bekannt aus den deutschen Patenten und Patentanmeldungen DE 14 67 468, DE 19 59 998, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355,
15 DE 32 11 602, DE 32 53 017, WO 93/08237, DE 196 18 564 und EP 0 763 573. Dabei werden die Substrate mit ein, zwei, drei, vier, fünf oder mehr Metalloxidschichten belegt. Insbesondere bevorzugt sind Pigmente, die ein oder zwei Schichten aus TiO₂ und/oder Fe₂O₃ enthalten. Die Partikelgrößen der Pigmente sind vorzugsweise $\leq 200 \mu\text{m}$,
20 insbesondere $\leq 100 \mu\text{m}$.

Durch die Zumischung von für den Lebensmittelbereich zugelassenen Perlglanz- und Interferenzpigmenten, und/oder natürlichen/-naturidentischen Farbstoffen, Farbpigmenten oder färbenden Frucht- und Pflanzenextrakten kann der Farbeffekt der Titandioxid- und/oder
25 Eisenoxid-Pigmente im Erzeugnis verstärkt und gleichzeitig können neuartige Farbeffekte erzielt werden.

Insbesondere die Einfärbung von Lebensmittelerzeugnissen mit einem Pigmentgemisch bestehend aus Fe₃O₄-Pigmenten mit Perlglanz- und/oder Interferenzpigmenten auf Basis von Glimmer-, Al₂O₃-, SiO₂- oder TiO₂- Plättchen, die mit TiO₂ und/oder Fe₂O₃ beschichtet sind, verleiht den Erzeugnissen interessante Farbeffekte. Ganz besonders bevorzugt sind Pigmentgemische enthaltend ein Fe₃O₄-Pigment auf Basis von Glimmer.

35

Durch die Kombination von Fe_3O_4 -Pigmenten mit anderen Perlglanzpigmenten wie Gold-, Silber- oder Interferenzpigmenten wird der jeweilige Farbeffekt der Pigmente verstärkt. Dieser Synergismus erweitert die Farbmöglichkeiten der zu pigmentierenden Erzeugnisse erheblich, ohne
5 daß andere natürliche oder naturidentische Farbstoffe zusätzlich eingesetzt werden müssen.

Die für den Lebensmittelbereich zugelassenen Perlglanz- und Interferenzpigmente sind im Handel erhältlich beispielsweise unter der Marke
10 Candurin[®] von der Fa. Merck KGaA.

Die Gesamtkonzentration aller Pigmente im zu pigmentierenden Erzeugnis sollte ebenfalls 12 Gew.% bezogen auf das Erzeugnis nicht übersteigen. Sie ist in der Regel abhängig vom konkreten Anwendungsfall. Das
15 Mischungsverhältnis der TiO_2 - oder Fe_3O_4 -Pigmente mit einer weiteren Pigmentkomponente hängt vom gewünschten Effekt ab und beträgt in der Regel 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 5:1, insbesondere 1:1. Bei der Pigmentkomponente kann es sich um ein oder mehrere Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente handeln. Insbesondere bevorzugt sind TiO_2 -Glimmerpigmente, Fe_2O_3 -Glimmerpigmente und mit TiO_2 und Fe_2O_3 beschichtete
20 Glimmerpigmente. Weiterhin bevorzugt sind mit TiO_2 und/oder Fe_2O_3 beschichtete oder unbeschichtete SiO_2 - oder TiO_2 -Plättchen.

Der Farbeffekt in Lebensmittelerzeugnissen und Pharmaprodukten wird insbesondere bei der Kombination von schwarzen Eisenoxidpigmenten mit
25 Gold-, Silberpigmenten sowie Interferenzpigmenten auf Basis von mit TiO_2 bzw. $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ beschichteten Glimmerpigmenten verbessert. Der Anteil von Fe_3O_4 -Pigmenten im Produkt sollte bei dieser bevorzugten Ausführungsform vorzugsweise bei 0,005 - 2 Gew.% liegen.

30 Neben den Perlglanzpigmenten und/oder Interferenzpigmenten können als weitere farbgebende Komponente den Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmenten alle dem Fachmann bekannten natürliche oder naturidentische Farbstoffe beigemischt werden. Insbesondere sind hier zu erwähnen
35 E 101, E 104, E 110, E 124, E 131, E 132, E 140, E 141, E 151, E 160a.

Weiterhin können auch andere Farbpigmente den plättchenförmigen Perlglanzpigmenten beigemischt werden, wie z.B. E 171, E 172, E 153.

5 Der Anteil an Farbstoffen bezogen auf das Erzeugnis liegt im Bereich von 0,5 bis 25 Gew.%. Als Farbstoff können ebenfalls Frucht- und Pflanzenextrakte eingesetzt werden, wie z.B. Möhrensaft, Rote Beete-Saft, Holundersaft, Hibiscussaft, Paprikaextrakt, Aroniaextrakt.

10 Die Einfärbung der Pharma- und Lebensmittelerzeugnisse erfolgt, indem das Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigment allein oder in Kombination mit weiteren Pigmenten oder Färbemitteln in den gewünschten Mengenverhältnissen, gleichzeitig oder nacheinander, während oder nach ihrer Herstellung dem einzufärbenden Erzeugnis zugegeben wird. Ein aufwendiges Mahlen und Dispergieren der Pigmente ist nicht erforderlich.

15 Als zur Einfärbung geeignete Produkte sind insbesondere zu nennen Überzüge auf allen Arten von Lebensmitteln, insbesondere pigmentierte Zucker- und Schellacküberzüge (alkoholische und wäßrige), Überzüge mit Ölen und Wachsen, mit Gummi Arabicum und mit Cellulosearten (z.B. HPMC = Hydroxypropylmethylcellulose), die Einarbeitung bzw. der Auftrag
20 auf Zuckerwaren, Kuchendekorationen, Komprimat, Dragees, Kaugummis, Gummiwaren, Fondanterzeugnisse, Marzipanerzeugnisse, Füllmassen, Kakao- und Fettglasuren, Schokolade und schokoladehaltigen Produkten, Speiseeis, Cerealien, Snackprodukte, Überzugsmassen, Tortenspiegel, Zuckerstreusel, Nonpareilles, Gelee- und Gelatinewaren, Bonbons, Lakritze, Zuckerguß, Zuckerwatte, Fett-, Zucker- und Crememassen, Puddings, Desserts, Tortenguß, Kaltschalen, Getränke mit stabilisierenden Additiven wie z.B. Carboxymethylcellulose, gesäuerte und ungesäuerte Milchprodukte wie z.B. Quark, Joghurt, Käse, Käserinden,
25 Wursthüllen, etc.
30

Ein weiteres großes Einsatzgebiet liegt im Pharma- und OTC-Bereich zur Einfärbung von Tabletten, Gelatine kapseln, Dragees, Salben, Hustensaft, etc. In Kombination mit üblichen Coatings wie Polymethacrylaten und
35 Cellulosearten, z.B. HPMC, können die Pigmente vielfältig zur Einfärbung eingesetzt werden.

Bei dragierten bzw. gecoateten Lebensmittel- und Pharmaerzeugnissen ist die Kombination der Titandioxid- und Eisenoxidpigmente mit Aromastoffen (Pulver- bzw. Flüssigaromen) und/oder mit Süßstoffen, wie z.B. Aspartam, möglich um den optischen Effekt auch geschmacklich zu betonen.

5

Gegenstand der Erfindung sind somit alle Formulierungen aus dem Nahrungsmittel- und Pharmabereich enthaltend das Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigment allein oder in Kombination mit weiteren Pigmenten/-Pigmentgemischen oder Farbstoffen (natürliche bzw. naturidentische) als Färbemittel.

10

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie jedoch zu begrenzen.

15

Beispiele

Beispiel 1 - Herstellungsanleitungen von Hartkaramellen

1. Rezepturbeispiel mit Isomalt

20

Bezugsquellen:

25

Isomalt Merck Patent GmbH	75 %	Fa. Palatinit GmbH, Mannheim
Wasser	24,005 %	
Aspartam	0,0075 %	Fa. Worlée, Hamburg
Acesulfam K	0,0075 %	Fa. Nutrinova, Frankfurt a.M.
Candurin® Silver Sheen* ¹	0,144 % (0,2 % bezogen auf die Gießmasse)	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
Candurin® Black Fine * ²	0,036 % (0,05 % bezogen auf die Gießmasse)	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
Zitronensäure	0,5 %	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
Aroma	0,3 % (Pfirsich 9/030307)	Fa. Dragoco, Holzminden
* ¹ (TiO ₂ -Glimmerpigment der Teilchengröße 5-25 µm)		
* ² (Fe ₃ O ₄ -Glimmerpigment der Teilchengröße < 15 µm)		

30

35

Wasser wird mit Isomalt M auf 165 °C erhitzt und danach läßt man die Lösung auf 145 °C abkühlen. Nach Zugabe von Zitronensäure, Aspartam,

Acesulfam K werden die Pigmente Candurin® Black Fine und Candurin® Silver Sheen und das Aroma untergerührt. Zuletzt wird die heiße Masse mit einem Gießtrichter in gefettete Formen gegossen. Die Hartkaramellen läßt man 1 Stunde abkühlen.

5

Weitere Ausführungsformen:

- Häufig empfiehlt es sich die Inhaltsstoffe mit einem Teil des Wassers vorzulösen um Klumpenbildung zu vermeiden.
- Die Pigmente Candurin® Silver Sheen und Candurin® Black Fine können auch direkt mit dem Wasser und Isomalt erhitzt werden. Ein Farbverlust tritt nicht ein.

10

2. Rezepturbeispiel mit Isomalt

			Bezugsquellen:
15	Isomalt Merck Patent GmbH	75 %	Fa. Palatinit GmbH, Mannheim
	Wasser	24,041 %	
	Aspartam	0,0075 %	Fa. Worlée, Hamburg
	Acesulfam K	0,0075 %	Fa. Nutrinova, Frankfurt a.M.
20	Candurin® Honeygold* ³	0,144 % (0,2 % bezogen auf die Gießmasse)	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
	Zitronensäure	0,5 %	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
	Aroma	0,3 % (Pfirsich 9/030307)	Fa. Dragoco, Holzminden
	* ³ (TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ -Glimmerpigment der Teilchengröße 5-25 µm)		

25

Wasser wird mit Isomalt M auf 165°C erhitzt und danach läßt man die Lösung auf 145°C abkühlen. Nach Zugabe von Zitronensäure, Aspartam, Acesulfam K werden Candurin® Honeygold und das Aroma untergerührt. Zuletzt wird die heiße Masse mit einem Gießtrichter in gefettete Formen gegossen. Die Hartkaramellen läßt man 1 Stunde abkühlen.

30

Weitere Ausführungsformen:

- Häufig empfiehlt es sich die Inhaltsstoffe mit einem Teil des Wassers vorzulösen um Klumpenbildung zu vermeiden.
- Das Pigment Candurin® Honeygold kann auch direkt mit dem Wasser und Isomalt erhitzt werden.

35

3. Rezepturbeispiel mit Zucker

			Bezugsquellen:
	Zucker	41 %	Fa. Südzucker
	Wasser	17,077 %	
5	Glucosesirup	41 % C* Sweet	Fa. Cerestar, Krefeld
	Candurin® Silver Sheen* ¹	0,082 % (0,1 % bezogen auf die Gießmasse)	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
	Candurin® Black Fine* ²	0,041 % (0,05 % bezogen auf die Gießmasse)	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
10	E 104 1:100 verd.	0,4 % Sikovit	Fa. BASF, Ludwigshafen
	Aroma	0,4 % (Banane 9/030388)	Fa. Dragaco, Holzminden
	* ¹ (TiO ₂ -Glimmerpigment der Teilchengröße 5-25 µm)		
	* ² (Fe ₃ O ₄ -Glimmerpigment der Teilchengröße < 15 µm)		

- 15 Der Zucker wird mit dem Wasser auf 100 °C erhitzt und danach mit Glucosesirup versetzt. Die Lösung wird anschließend auf 145 °C erhitzt. Nach Zugabe von Candurin® Silver Sheen, Candurin® Black Fine, Farblösung und dem Aroma wird die Karamellösung mit einem Gießtrichter in gefettete Formen gegossen. Zuletzt läßt man zwei Stunden abkühlen. Die
- 20 Candurin® Pigmente können sowohl mit dem Zucker vermischt werden als auch mit dem Glucosesirup vermischt zugegeben werden. Diese Variante enthält keine Säure, da hierdurch die Karamelisation zu stark würde.

4. Rezepturbeispiel mit Zucker

25			Bezugsquellen:
	Zucker	41 %	Fa. Südzucker
	Wasser	17,118 %	
	Glucosesirup	41 % C* Sweet	Fa. Cerestar, Krefeld
	Candurin® Wine Red* ⁴	0,082 % (0,1 % bezogen auf die Gießmasse)	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
30	E 104 1:100 verd.	0,4 % Sikovit	Fa. BASF, Ludwigshafen
	Aroma	0,4 % (Banane 9/030388)	Fa. Dragaco, Holzminden
	* ⁴ (Fe ₂ O ₃ -Glimmerpigment der Teilchengröße 10-60 µm)		

- 35 Der Zucker wird mit dem Wasser auf 100 °C erhitzt und danach mit Glucosesirup versetzt. Die Lösung wird anschließend auf 145 °C erhitzt.

Nach Zugabe von Candurin® Wine Red, Farblösung und dem Aroma wird die Karamellösung mit einem Gießtrichter in gefettete Formen gegossen. Zuletzt läßt man zwei Stunden abkühlen. Das Candurin®-Pigment kann sowohl mit dem Zucker vermischt werden als auch mit dem Glukosesirup vermischt zugegeben werden. Diese Variante enthält keine Säure, da hierdurch die Karamelisation zu stark würde.

Beispiel 2 - Herstellung von Gelatineartikeln

1. Rezepturbeispiel

			Bezugsquellen:
	Wasser	10,48 %	
	Zucker	31,45 %	Fa. Südzucker
	Glukosesirup	31,45 % C*Sweet	Fa. Cerestar, Krefeld
15	Candurin® Wine Red	0,38 % (0,4% bezogen auf die Gießmasse)	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
	Zitronensäure 1:1 verd.	2,51 %	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
	Gelatine	7,86 % 260 Bloom	Fa. DGF, Eberbach
	Wasser	15,748 %	
20	Aroma	0,122 % (schwarze Johannisbeere 9/695750)	Fa. Dragoco, Holzminden

Zunächst wird die Gelatine mit der doppelten Menge an Wasser bei 60 °C eingeweicht. Zucker und Wasser werden auf 100 °C erhitzt, dann wird der Glukosesirup zugegeben. Man erhitzt weiter auf 120 °C und läßt dann auf ca. 85 °C abkühlen. Das Candurin®-Pigment, die Zitronensäure, das Aroma und die Gelatinelösung werden untergerührt, und das entlüftete Gelatinegemisch wird mit dem Gießtrichter in gefettete Formen abgefüllt. Das Produkt läßt man ca. 16 Stunden abkühlen.

Weitere Ausführungsformen:

- Das Candurin®-Pigment kann hierbei wieder direkt schon mit dem Zucker vermischt werden oder mit dem Glukosesirup eingebracht werden.

- Anstelle des Gießens in Formen kann auch die traditionelle Technik mit Negativformen in Formpuder zur Herstellung von Gelatineartikeln hierbei verwendet werden.

5 2. Rezepturbeispiel

Bezugsquellen:

	Wasser	10,508 %	
	Zucker	31,45 %	Fa. Südzucker
	Glukosesirup	31,45 % C*Sweet	Fa. Cerestar, Krefeld
10	Candurin® Blueberry Sugar* ⁵	0,38 % (0,4% bezogen auf die Gießmasse)	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
	E 153 (Pflanzenkohle / Carbon medicinales)	0,038 % (0,04 % bezogen auf die Gießmasse)	Fa. Dr. Marcus
	Zitronensäure 1:1 verd.	2,51 %	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
15	Gelatine	7,86 % 260 Bloom	Fa. DGF, Eberbach
	Wasser	15,682 %	
	Aroma	0,122 % (schwarze Johannisbeere 9/695750)	Fa. Dragoco, Holzminden

*⁵ (TiO₂-Glimmerpigment der Teilchengröße 10-60 µm)

20

Zunächst wird die Gelatine mit der gleichen Menge an Wasser bei 60 °C eingeweicht. Zucker und Wasser werden auf 100 °C erhitzt, dann wird der Glukosesirup zugegeben. Man erhitzt weiter auf 120 °C und läßt dann auf ca. 85 °C abkühlen. Das Candurin®-Pigment, die Zitronensäure, das

25 Aroma und die Gelatinelösung werden untergerührt und das entlüftete Gelatinegemisch wird mit dem Gießtrichter in gefettete Formen abgefüllt. Das Produkt läßt man ca. 16 Stunden abkühlen.

Weitere Ausführungsformen:

- 30 - Das Candurin®-Pigment kann hierbei wieder direkt schon mit dem Zucker vermischt werden oder mit dem Glukosesirup eingebracht werden.
- Anstelle des Gießens in Formen kann auch die traditionelle Technik mit Negativformen in Formpuder zur Herstellung von Gelatineartikeln
- 35 hierbei verwendet werden.

Beispiel 3 - Dragees

a) Zu färbende Kerne: weiße Dragee-Einlagen (hartzuckerdragierte Lackritzstäbchen)

5 Lösung zum Coaten der Dragees:

Bezugsquellen:

- alkoholische Schellacklösung	95,62 %	Fa. Wolff & Olsen
- Candurin® Silver Lustre* ¹	4,00 %	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
- Candurin® Black Fine* ²	0,38 %	Fa. Merck KGaA, Darmstadt

10 *¹ (TiO₂-Glimmerpigment der Teilchengröße 10-60 µm)

*² (Fe₃O₄-Glimmerpigment der Teilchengröße < 15 µm)

15 Die Candurin®-Pigmente werden im Schellack gleichmäßig verteilt und auf die im Drageekessel langsam rotierenden Dragees gesprüht. Die Dragees werden kontinuierlich mit Kaltluft getrocknet. Das Sprühen wird solange fortgesetzt bis die gewünschte Farbdeckung erzielt ist. Zuletzt werden die Kerne aus dem Kessel entnommen und ca. 12 Stunden auf Horden getrocknet.

20 b) Zu färbende Kerne: schwarze Dragee-Einlagen (Kaugummikugeln)
Lösung zum Coaten der Dragees:

Bezugsquellen:

- alkoholische Schellacklösung	95 %	Fa. Kaul GmbH
- Candurin® Caramel*	5 %	Fa. Merck KGaA, Darmstadt

25 * (Fe₂O₃-Glimmerpigmente der Teilchengröße 10-60 µm)

30 Das Candurin®-Pigment wird im Schellack gleichmäßig verteilt und auf die im Drageekessel langsam rotierenden Dragees gesprüht. Das Sprühen wird solange fortgesetzt bis die gewünschte Farbdeckung erzielt ist. Es wird kontinuierlich mit Kaltluft getrocknet um ein Aneinanderkleben der Kerne zu verhindern. Zuletzt werden die Kerne aus dem Kessel entnommen und ca. 12 Stunden auf Horden getrocknet.

35

c) -Coating von Lakritzstiften mit weißer Hartzuckerdecke

Zu färbende Kerne: Lakritzstifte mit weißer Hartzuckerdecke

Lösung zum Coaten der Dragees:

5

Bezugsquellen:

- | | | |
|---------------------------------------|------------------|---------------------------|
| - alkohol. Schellacklösung: | 95,75% Capol 425 | Fa. Kaul GmbH |
| - Candurin® Buttergold * ¹ | 4 % | Fa. Merck KGaA, Darmstadt |
| - Candurin® Black Fine | 0,25 % | Fa. Merck KGaA, Darmstadt |

*¹ (TiO₂/Fe₂O₃-Glimmerpigment der Teilchengröße 10-60 µm)

10

Das Coating der Kerne erfolgt analog Beispiel 3 a).

d) - Dragierung von Wiener Nüssen (weiß, Hartzuckerdecke mit Haselnußkern)

15

Lösung zum Coaten der Dragees:

Bezugsquellen:

- | | | |
|-----------------------------|-------|---------------------------|
| - alkohol. Schellacklösung: | 96,0% | Fa. Wolff & Olsen |
| - Candurin® Silver Lustre* | 4 % | Fa. Merck KGaA, Darmstadt |

* (TiO₂-Glimmerpigment der Teilchengröße 10-60 µm)

20

Das Candurin®-Pigment wird gleichmäßig in der Schellacklösung verteilt.
Der Auftrag erfolgt analog Beispiel 3 a).

e) - Ausgangsware: Weiße Schokolinsen

25

Der Sprühauftrag erfolgt mittels einer wäßrigen Candurin®/HPMC-Lösung.

30

- Die Candurin®-Pigmente werden in Wasser eingerührt. Anschließend fügt man gegebenenfalls zusätzliche Farbstoffe, Aromen oder Süßstoffe hinzu. Schließlich streut man den Filmbildner (HPMC) in die Suspension ein. Durch die ansteigende Viskosität bedingt muß auch die Rührergeschwindigkeit dementsprechend erhöht werden. Nach ca. 40-60 Minuten ist die HPMC vollständig gelöst und die Lösung kann nun auf die Dragees aufgesprüht werden.

35

- Der Sprühauftrag kann im Dragierkessel bzw. in gängigen Coatingsystemen erfolgen, wobei eine entsprechend angepaßte

kontinuierliche Trocknungsluft (Temperaturen/Volumen) zu beachten ist.

Sobald der gewünschte Farbeffekt erreicht ist, werden die Dragees entladen. Ein Trocknen auf Horden entfällt.

5

Sprühlösung:

10

Sepifilm Lp10	6,0 %	Fa. Seppic
Candurin® Paprika*	5,0 %	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
Aroma	0,5 % (Vanille 9/024233)	Fa. Dragoco, Holzminden
Wasser	88,5 %	

* Fe_2O_3 -Glimmerpigment der Teilchengröße 10-60 μm)

f) Ausgangsware: Weiße zuckerdragierte Mandeln

15

Herstellung der Sprühlösung und Auftrag erfolgt wie bei e)

Sprühlösung:

20

Sepifilm Lp10	5,0 %	Fa. Seppic
Candurin® Silver Lustre*	4,0 %	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
Sepisperse M5062	1,0 %	Fa. Seppic
Wasser	90,0 %	

* (TiO_2 -Glimmerpigment der Teilchengröße 10-60 μm)

g) Ausgangsware: Weiße zuckerdragierte Mandeln

25

Herstellung der Sprühlösung und Auftrag erfolgt wie bei e)

Sprühlösung:

30

Sepifilm Lp10	6,0 %	Fa. Seppic
Candurin® Silver Lustre*	4,0 %	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
E153	0,2 %	Fa. Dr. Marcus
Wasser	89,8 %	

* (TiO_2 -Glimmerpigment der Teilchengröße 10-60 μm)

35

h) Ausgangsware: Rote zuckerdragierte Mandeln

Der Sprühauftrag erfolgt mittels einer wäßrigen Candurin®/Gummi Arabicum-Lösung.

5

Die Candurin®-Pigmente werden in die Gummi Arabicum-Lösung eingerührt und anschließend auf die im Dragierkessel rotierenden Dragees gesprüht. Hierbei sollte kontinuierlich mit Kaltluft getrocknet werden. Bei Erreichen des gewünschten Farbeffektes wird der Sprühvorgang
10 abgebrochen. Anschließend können die gefärbten Dragees noch mit einem Schellackfilm überzogen werden um ein Zusammenkleben zu vermeiden.

Sprühlösung:

15

Gummi Arabicum Lösung	82,0 %	Fa. Kaul
Candurin® Wine Red*	8,0 %	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
Wasser	10,0 %	

* (Fe_2O_3 -Glimmerpigment der Teilchengröße 10-60 μm)

20

Beispiel 4 - Wackelpudding

Bezugsquellen:

Ca-Laktat	0,05 %	Fa. Merck KGaA
Genugel LC4N	0,6 %	Fa. Hercules
Tetra-Na-Phosphat	0,15 %	Fa. Merck KGaA
25 Zitronensäure krist.	0,38 %	Fa. Merck KGaA
Gellan	0,06 %	Fa. Kelco
Tri-K-Phosphat	0,05 %	Fa. Merck KGaA
Saccharose	15 %	Fa. Südzucker
Candurin® Silver Sparkle * ¹	0,025 %	Fa. Merck KGaA
30 Aroma und Farbe nach Wunsch		
Wasser	83,685 %	

*¹ (TiO_2 -Glimmerpigment der Teilchengröße 20-150 μm)

35

Unter Rühren werden alle Komponenten auf 95 °C erhitzt und 3-5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend läßt man unter leichtem

Rühren auf 40-45 °C abkühlen. Danach füllt man den Wackelpudding in Formen und stellt ihn gegebenenfalls kühl.

Pharmazeutische Anwendungen:

5

Beispiel 5

a) Einwaage 1 kg weiße Tabletten d=8mm, G=200mg

10

Lösung für das Filmcoating:

6 %	Sepifilm Lp10 (Gemisch aus Hydroxypropylmethylcellulose, Stearinsäure und mikrokristalliner Cellulose)	Fa. Seppic
5 %	Candurin® Caramel*	Fa. Merck KGaA, Darmstadt
89 %	Wasser	

15

* (Fe_2O_3 -Glimmerpigment der Teilchengröße 10-60 μm)

Gesamtauftragsmenge: 200 g

20

Dies entspricht 1,2 mg Polymer/cm² Tablettenoberfläche

b) Einwaage 1kg weiße Tabletten d=8 mm, G=200 mg

Lösung für das Filmcoating (100 g):

25

6 %	Sepifilm Lp10	Fa. Seppic
4 %	Candurin® Silver Lustre*	Fa. Merck KGaA
1 %	Sepisperse M5062 (Farbanteigung: TiO_2 , natürliche oder naturidentische Farbstoffe, Stabilisator)	Fa. Seppic
89 %	Wasser	

30

* (TiO_2 -Glimmerpigment der Teilchengröße 10-60 μm)

Gesamtauftragsmenge: 200 g

Dies entspricht 1,2 mg Polymer/cm² Tablettenoberfläche.

35

Herstellung der Film-Coating-Lösung:

- 5
- Die Candurin®-Pigmente werden in Wasser eingerührt. Anschließend fügt man gegebenenfalls zusätzliche Farbstoffe hinzu. Schließlich streut man den Filmbildner (HPMC) in die Suspension ein. Durch die ansteigende Viskosität bedingt, muß auch die Rührgeschwindigkeit dementsprechend erhöht werden. Nach ca. 40-60 Minuten ist die HPMC vollständig gelöst und die Lösung kann nun auf die Tabletten aufgesprüht werden.
 - Der Sprühauftrag erfolgt mittels gängigem Standard-Coating-Verfahren.

10 Süßwaren

Beispiel 6:

a) Lakritzwaren:

15 Rohware: Extrudierte Lakritzwaren

Die geölten Lakritzwaren werden in einem Dragierkessel mit einer Candurin®/Schellacklösung besprüht. Gleichzeitig erfolgt die Trocknung mit Kaltluft. Sobald der gewünschte Farbeffekt erreicht ist, wird der Auftrag gestoppt und die gefärbten Lakritzwaren aus dem Kessel entladen.

20

Sprühlösung:

alkoholische Schellacklösung	97 %	Fa. Kaul
Candurin® Kiwi Sugar*	3 %	Fa. Merck KGaA, Darmstadt

25

*(TiO₂-Glimmerpigment der Teilchengröße 10-60 µm)

b) Menthol-Lutschpastillen

Rohware: Menthol-Lutschpastillen

30

Im Dragierkessel wird eine Candurin®/Schellacklösung (wäßrig) auf die rotierenden Lutschpastillen aufgesprüht. Es wird hierbei kontinuierlich mit Warmluft getrocknet. Sobald der gewünschte Farbeffekt erreicht ist, wird der Auftrag gestoppt und die gefärbten Lutschpastillen aus dem Kessel geladen.

35

Sprühlösung:

wäßrige Schellacklösung	96 %	Fa. Warner Jenkinson
Candurin® Silver Lustre*	4 %	Fa. Merck KGaA, Darmstadt

* (TiO₂-Glimmerpigment der Teilchengröße 10-60 µm)

5

c) Marzipan-Rosen (Kuchenverzierung)

Rohware: Marzipan-Rosen, rot

- 10 Die Kuchenverzierungen werden mit einer Candurin®/Schellacklösung besprüht bis der gewünschte Farbauftrag erreicht ist. Eine nachträgliche Trocknung mit Kaltluft ist möglich.

Sprühlösung:

alkoholische Schellacklösung	97 %	Fa. Wolff & Olsen
Candurin® Blueberry Sugar*	3 %	Fa. Merck KGaA, Darmstadt

* (TiO₂-Glimmerpigment der Teilchengröße 10-60 µm)

15

d) Brause-Bonbons

20

Rohware: Brause-Bonbons, weiß

- 25 Die Brausebonbons werden mit einer Candurin®/Schellacklösung besprüht, bis der gewünschte Farbauftrag erreicht ist. Eine nachträgliche Trocknung mit Kaltluft ist möglich.

Sprühlösung:

alkoholische Schellacklösung	94 %	Fa. Kaul
Candurin® Silver Sparkle*	6 %	Fa. Merck KGaA, Darmstadt

30

* (TiO₂-Glimmerpigment der Teilchengröße 20-150 µm)

35

Patentansprüche

- 5 1. Verwendung von Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmenten auf Basis plättchenförmiger Substrate zur Einfärbung von Lebensmittel- oder Pharmaerzeugnissen.
- 10 2. Verwendung von Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmenten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das plättchenförmige Substrat ein Glimmer-, Al_2O_3 -, TiO_2 - oder SiO_2 -Plättchen ist.
- 15 3. Verwendung von Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmenten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisenoxid-pigment ein mit Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 beschichtetes plättchenförmiges Substrat ist.
- 20 4. Verwendung von Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmenten nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigment im Lebensmittel- oder Pharmaerzeugnis 0,005 bis 15 Gew. % beträgt.
- 25 5. Verwendung von Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmenten nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxid-Pigment und das Eisenoxid-Pigment im Verhältnis 1 : 20 bis 20 :1 gemischt werden können.
- 30 6. Verwendung von Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmenten nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Titan-dioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmente in Kombination mit ein oder mehreren Perlglanzpigmenten, beschichteten oder unbeschichteten TiO_2 -Plättchen, SiO_2 -Plättchen, natürlichen bzw. naturidentischen Färbemitteln, Farbpigmenten oder natürlichen Pflanzen- oder Fruchtexttrakten eingesetzt werden.

- 5 7. Verwendung von Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmenten nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmente in Kombination mit ein oder mehreren Perlglanzpigmenten basierend auf Glimmer beschichtet mit TiO_2 , Fe_2O_3 oder einem $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gemisch eingesetzt werden.
- 10 8. Verwendung von Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmenten nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisenoxidpigment ein mit Fe_3O_4 beschichtetes Glimmer-, SiO_2 - oder TiO_2 -Plättchen ist.
- 15 9. Verwendung von Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmenten nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Lebensmittel- oder Pharmaerzeugnis mit einem Überzug aus Schellack, Ölen, Wachsen, Gummi Arabicum, Cellulosearten, Polymethacrylaten oder Zuckerguß enthaltend Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmente und gegebenenfalls weiteren Pigmenten und/oder Färbemitteln versehen ist.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung von mit Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmenten eingefärbten Lebensmittel- und Pharmaerzeugnissen, dadurch gekennzeichnet, daß das Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigment allein oder in Kombination mit weiteren Pigmenten oder Färbemitteln in den gewünschten Mengenverhältnissen, gleichzeitig
- 25 oder nacheinander, während oder nach ihrer Herstellung dem einzufärbenden Erzeugnis zugegeben wird.
- 30 11. Lebensmittel- und Pharmaerzeugnisse enthaltend Titandioxid- und/oder Eisenoxid-Pigmente auf Basis plättchenförmiger Substrate als Färbemittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC., EP 99/04792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A23L1/275 A61K47/02 C09C1/24 C09C1/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A23L C09C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 15 367 A (GERHARD RUTH GMBH &CO) 11 November 1993 (1993-11-11) the whole document ---	1,3,10, 11
X	WO 97 43346 A (MERCK PATENT GMBH) 20 November 1997 (1997-11-20) page 5, line 14 -page 6, line 3 page 6, line 12 - line 20 page 9, line 27 - line 29 ---	1,2,6,7, 10,11
X	WO 93 00878 A (BRITISH TECH GROUP) 21 January 1993 (1993-01-21) abstract; examples page 4 -page 7 --- -/--	1-11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 1999

Date of mailing of the international search report

15/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC, EP 99/04792

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 257 433 A (PATEL BIPIN CHANDRA MULJIBHAI ;NAT RES DEV (GB)) 13 January 1993 (1993-01-13) page 6, line 34 -page 7, line 14; examples ----	1-11
A	US 3 658 552 A (CARLSON ET. AL.) 25 April 1972 (1972-04-25) column 2, line 1 - line 36 examples ----	1,4,9-11
A	DATABASE WPI Week 9551 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1995-325371'51! XP002121315 I. YUKIE ET. AL.: "Photochromic Composite Material" & JP 07 223816 A (SHISEIDO CO. LTD.), 22 August 1995 (1995-08-22) abstract -----	1,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC, EP 99/04792

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4215367 A	11-11-1993	DE 9207357 U	13-08-1992
WO 9743346 A	20-11-1997	DE 19618564 A	13-11-1997
		BR 9702236 A	23-02-1999
		CA 2226509 A	20-11-1997
		CN 1193333 A	16-09-1998
		CZ 9800050 A	15-04-1998
		EP 0837911 A	29-04-1998
		JP 11509888 T	31-08-1999
		US 5858078 A	12-01-1999
WO 9300878 A	21-01-1993	DE 69217951 D	10-04-1997
		DE 69217951 T	26-06-1997
		EP 0595844 A	11-05-1994
		GB 2257439 A,B	13-01-1993
		JP 6509088 T	13-10-1994
		US 5433956 A	18-07-1995
GB 2257433 A	13-01-1993	NONE	
US 3658552 A	25-04-1972	GB 1279769 A	28-06-1972
JP 7223816 A	22-08-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC./EP 99/04792

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 A23L1/275 A61K47/02 C09C1/24 C09C1/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A23L C09C A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 42 15 367 A (GERHARD RUTH GMBH & CO) 11. November 1993 (1993-11-11) das ganze Dokument ---	1,3,10, 11
X	WO 97 43346 A (MERCK PATENT GMBH) 20. November 1997 (1997-11-20) Seite 5, Zeile 14 - Seite 6, Zeile 3 Seite 6, Zeile 12 - Zeile 20 Seite 9, Zeile 27 - Zeile 29 ---	1,2,6,7, 10,11
X	WO 93 00878 A (BRITISH TECH GROUP) 21. Januar 1993 (1993-01-21) Zusammenfassung; Beispiele Seite 4 - Seite 7 --- -/--	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

" Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. November 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ketterer, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

PC../EP 99/04792

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 257 433 A (PATEL BIPIN CHANDRA MULJIBHAI ;NAT RES DEV (GB)) 13. Januar 1993 (1993-01-13) Seite 6, Zeile 34 -Seite 7, Zeile 14; Beispiele ---	1-11
A	US 3 658 552 A (CARLSON ET. AL.) 25. April 1972 (1972-04-25) Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 36 Beispiele ---	1,4,9-11
A	DATABASE WPI Week 9551 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1995-325371'51! XP002121315 I. YUKIE ET. AL.: "Photochromic Composite Material" & JP 07 223816 A (SHISEIDO CO. LTD.), 22. August 1995 (1995-08-22) Zusammenfassung -----	1,4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung: n, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT, EP 99/04792

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4215367 A	11-11-1993	DE 9207357 U	13-08-1992
WO 9743346 A	20-11-1997	DE 19618564 A	13-11-1997
		BR 9702236 A	23-02-1999
		CA 2226509 A	20-11-1997
		CN 1193333 A	16-09-1998
		CZ 9800050 A	15-04-1998
		EP 0837911 A	29-04-1998
		JP 11509888 T	31-08-1999
		US 5858078 A	12-01-1999
WO 9300878 A	21-01-1993	DE 69217951 D	10-04-1997
		DE 69217951 T	26-06-1997
		EP 0595844 A	11-05-1994
		GB 2257439 A, B	13-01-1993
		JP 6509088 T	13-10-1994
		US 5433956 A	18-07-1995
GB 2257433 A	13-01-1993	KEINE	
US 3658552 A	25-04-1972	GB 1279769 A	28-06-1972
JP 7223816 A	22-08-1995	KEINE	